

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-142018

(43)Date of publication of application : 03.06.1997

(51)Int. CI.

B41M 5/26

(21)Application number : 07-299926 (71)Applicant : MITSUBISHI PAPER  
MILLS LTD

(22)Date of filing : 17.11.1995 (72)Inventor : IKEZAWA YOSHISANE

## (54) THERMOSENSITIVE RECORDING MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain excellent offset printing aptitude (piling) by specifying the initial contact angle of the surface of a thermosensitive recording layer with water and specifying the change speed of the contact angle.

SOLUTION: In a thermosensitive recording material containing a usually colorless or light-colored dye precursor and an electron acceptive compd. reacting with the dye precursor at a time of heating to allow the precursor to form a color, the initial contact angle of the surface of a thermosensitive recording layer with water is 60° or more and the change speed of the contact angle is 3°/sec or less. By setting the initial contact angle and the change speed of the contact angle to specific conditions, the excessive surface wetting of the thermosensitive recording layer with damping water or the penetration of damping water into the thermosensitive recording layer is suppressed to hold surface strength and excellent offset printing characteristics free from piling can be obtained. Further, by adding fluoroplastic to the thermosensitive recording layer, two specific conditions of the initial contact angle and the change speed of the contact angle can be easily satisfied.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.04.2001

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection] 18.03.2003[Kind of final disposal of  
application other than the**Rest Available Copy**

examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for  
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-142018

(43) 公開日 平成9年(1997)6月3日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

B 4 1 M 5/28

識別記号

片内整理番号

P I

B 4 1 M 5/18

技術表示箇所

Z  
1 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-299926

(22) 出願日 平成7年(1995)11月17日

(71) 出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 池澤 善実

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(54) 【発明の名称】 感熱記録材料

(57) 【要約】

【課題】 オフセット印刷適性に優れた感熱記録材料を提供する。

【解決手段】 感熱記録層表面と水との初期接触角が60°以上で、且つ接触角の変化速度が3°/秒以下である感熱記録材料。

(2)

特開平9-142018

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 通常無色ないし淡色の染料前駆体および該染料前駆体と加熱時反応して発色せしめる電子受容性化合物を含有する感熱記録材料において、感熱記録層表面と水との初期接触角が60°以上で、且つ接触角の変化速度が3°/秒以下であることを特徴とする感熱記録材料。

【請求項2】 感熱記録層中に、フッ素樹脂を含有することを特徴とする請求項1記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、感熱記録材料に関し、特にオフセット印刷適性に優れた感熱記録材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】感熱記録材料は、一般に、支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と電子受容性の顔色剤とを主成分とする感熱記録層を設けたものであり、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光等で加熱することにより、染料前駆体と顔色剤とが瞬時反応し記録画像が得られるもので、特公昭43-4160号公報、同45-14039号公報等に開示されている。このような感熱記録材料は、比較的簡単な装置で記録が得られ、保守が容易なこと、騒音の発生がないこと等の利点があり、ファクシミリやコンピューターの端末機のみならず広範囲で利用されている。特に、各種機器類用のチャート紙、レジのレシート、CD/ATMの明細書、ハンディターミナルによって発行されるガス、水道料金等の領収書等として使用される感熱記録材料においては、感熱記録層上にオフセット印刷を施す必要があるために、オフセット印刷適性に優れた感熱記録材料の要望が高まっている。

【0003】ここで、オフセット印刷適性とは、感熱記録層表面に印刷を行う場合のバイリングのことを指し、バイリングとは、即ち感熱記録層がブランケットへ剥離し徐々に堆積することにより、印刷画像部の欠けやかすれ、印刷非画像部の地汚れ等が発生する問題であり、印刷上、非常に厄介な障害となるものである。

【0004】従来、感熱記録材料の印刷適性（バイリング）を改良するための方法として、例えば、感熱記録層のバインダー量の増加が提案されているが、発色感度の低下等の悪化が生じていた。また、特開平1-15077号公報、同2-50844号公報、同5-286237号公報等には、感熱記録層中にポリビニルアルコールや変性ポリビニルアルコールと炭酸ジルコランモニウムを含有することにより、耐水性と同時に印刷適性を改良する方法が提案されているが、この場合、決して耐水性の改良が、印刷適性の改良と一致するものではなかった。

【0005】また、特開平4-14481号公報等に

2

は、感熱記録層上に保護層を設けた感熱記録材料の印刷適性の改良が提案されている。しかしながら、保護層を設けた場合、保護層皮膜が水で溶解することによって水ブロッキングが発生しやすく、ハンディターミナル等の用途では、保護層を設けた感熱記録材料は敬遠されているのが現状である。

【0006】ところで、オフセット印刷における湿し水は、その供給量を調節することにより印刷条件の最適化を行っている。しかし、印刷適性を有さない感熱記録材料の場合には、例えば、湿し水供給量を多くすると、いわゆる乳化インキとなってタックが下がり画像部のブランケットバイリングが抑制されるものの、非画像部には過剰な水が感熱記録層表面に乾写後浸透し、感熱記録層の塗層強度が低下して非画像部のブランケットバイリングが発生しやすく、逆に、湿し水供給量を減らすと非画像部のブランケットバイリングは改良されるものの、画像部のブランケットバイリングが悪化しやすい。このように、湿し水の影響はオフセット印刷適性にとって非常に重要であるが、特開平2-169291号公報には感熱記録層表面と水との接触角を[TAPPI T-458 os-40]で60°以上とすることにより、地肌カブリや濡れた手で触れたときのベトツキを改良する方法が提案されているが、オフセット印刷適性に対する改良効果は依然不十分である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、感熱記録材料に関し、特にオフセット印刷適性（バイリング）に優れた感熱記録材料を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、オフセット印刷適性、特にバイリングに優れた感熱記録材料を得る方法について鋭意検討を重ねてきた。その結果、所望の結果を得るためには、オフセット印刷に用いられる湿し水が過度に感熱記録層中に浸み込まないようにすることが重要であることを見出した。

【0009】即ち、本発明の感熱記録材料は、通常無色ないし淡色の染料前駆体および該染料前駆体と加熱時反応して発色せしめる電子受容性化合物を含有する感熱記録材料において、感熱記録層表面と水との初期接触角が60°以上で、且つ接触角の変化速度が3°/秒以下であることを特徴とするものである。

【0010】さらに、好ましくはフッ素樹脂を感熱記録層中に含有することによって、初期接触角と接触角の変化速度の2つの特定要件を容易に満たすことができる。

【0011】ここで、「接触角」とは、20℃、65%RH雰囲気下で蒸留水滴を感熱記録層表面に滴下してきた接触角のことであり、「初期接触角」とは、水が感熱記録層表面に滴下して1秒後に測定した接触角（°）をいう。また、「接触角の変化速度」とは、滴下1秒後と滴下6秒後との接触角の差を、時間、即ち5秒で割っ

(3)

特開平9-142018

3

た値（°/秒）をいい、接触角が経時で変化する程度を示す。尚、本発明における接触角測定には、協和界面科学製FACE自動接触角計CA-2型を用いた。

【0012】また、紙等に対する水の浸透性を評価する方法として、従来よりステキヒトサイズ度試験、コブサイズ度試験等が一般的に用いられているが、これらの試験法と比べ、本発明における接触角測定は、感熱記録層表面の水に対する濡れ性と同時に浸透性について正確に捉えることが可能であり、実際にオフセット印刷時の湿し水が感熱記録層表面に転移した際の挙動について知る上では有効な指標となり得ることを見出した。

【0013】ところで、初期接触角が60°未満になると、感熱記録層表面と水との親和力が増し、感熱記録層表面の強度が低下するためにブランケットへ感熱記録層がとれやすい状態となり、バイリングを発生しやすくなる。さらに、初期接触角が60°未満の場合、インキと水との置換が阻害され、インキ付きが悪化して画像部の濃度ムラや濃度低下が発生しやすくなるという欠点も有してしまふ。

【0014】一方、接触角の変化速度が3°/秒よりも大きい場合、感熱記録層内部へ水が過度に浸透し、感熱記録層表面ばかりではなく感熱記録層全体にわたって強度が低下するためにバイリングが発生しやすくなる。

【0015】また、本発明における初期接触角と接触角の変化速度の2つの特定要件の内、1つだけを満たしても本発明の所望する優れた印刷適性は得られない。例えば、初期接触角が60°以上であっても接触角の変化速度が3°/秒よりも大きいときには、多色オフセット印刷を行う際、1冊目のバイリングは発生しなくとも、2冊目以降でバイリングが発生する場合がある。これは、湿ったブランケットと感熱記録層表面との接触が2回ないしそれ以上連続して起こることにより、感熱記録層表面が水に接触する時間が延び、2冊目以降で感熱記録層の強度が低下しやすくなる状態となるためである。

【0016】本発明における初期接触角と接触角の変化速度を調節する方法としては、感熱記録層を構成する材料の種類や配合比から調節すればよいが、特に、感熱記録層の水に対する吸収性および親和性を自ずから高めないように顔料、バインダー、分散剤等の材料を適宜選択することが重要である。また、撥水性を向上させるためのワックス等の撥剤を添加することも有効である。

【0017】本発明に用いられる顔料としては、ケイ素土、タルク、カオリン、結晶カオリン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、非晶質シリカ、非晶質ケイ酸カルシウム、非晶質ケイ酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、水性コロイダルシリカ、尿素ホルマリン樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、ポリエチレン樹脂、ナイロン樹脂、小麦でんぷん粒子等を適宜添加することができるが、主たる顔料として吸油量120ml/100g

4

以下の炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、非晶質シリカ、非晶質ケイ酸カルシウム、非晶質ケイ酸アルミニウム、水酸化アルミニウム等を使用することが好ましい。また、吸油量が120ml/100gより大きい顔料を発熱ヘッドへのカス付着防止やスティッキング性改良等のために使用する場合には、吸油量が120ml/100gより大きい顔料の添加量を吸油量120ml/100g以下の顔料に対して20重量%以下として、感熱記録層自体の吸水性をできるだけ高めない配合とすることが好ましい。

【0018】本発明に用いられるバインダーとしては、成膜性の優れたもの、吸湿性の低いもの、架橋剤等の併用によって耐水性が向上するものを使用することが好ましい。例えば、デンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸3元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩等の水溶性接着剤、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸エステル、スチレン/ブタジエン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル/ブタジエン共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体等のラテックス等が挙げられる。また、バインダーとの併用で用いる架橋剤としては、メラミン、エポキシ、ジメチロールウレア、ポリアルデヒド、ジルコニウム塩等が挙げられる。

【0019】本発明に用いられる分散剤は、染料前駆体や電子受容性化合物を水中で微細に分散処理する際や顔料の分散時に添加されるものであり、使用する分散剤の種類や量によって感熱記録層の水に対する親和性や浸透性は変化する。例えば、ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ヘキサメタリン酸塩等といった低分子型の界面活性剤よりも、デンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、スチレン-マレイン酸モノアルキルエステル共重合体のアンモニウム塩等のポリカルボン酸塩等といった水溶性高分子の方が水に対する親和性を高め、あるいは、アセチレンアルコール、アセチレングリコール、シリコーンオイルコンパウンド等の消泡効果を目的とした分散助剤等は、過剰に添加すると水の浸透性を増しやすくなる等といった傾向が見られ、分散剤の種類や量は適宜選択して使用することが望まれる。

【0020】さらに、本発明者は、ワックス樹脂を感熱記録層に含有することによって、本発明における初期接触

(4)

特開平9-142018

5

6

角と接触角の変化速度の2つの特定要件を容易に満たすことを可能とし、より一層の優れた印刷適性が得られることを見出した。これは、フッ素樹脂が感熱記録層の表面自由エネルギーを極度に低下させ、水との接触を遮断する効果、即ち感熱記録層表面の撥水性を向上させるためである。

【0021】本発明に用いられるフッ素樹脂としては、従来公知のものの中から着目選択して使用することができる。例えば、炭素数3～20個のパーフルオロアルキル基を含むアクリル酸エステル誘導体またはメタクリル酸エステル誘導体の単独重合体またはその共重合体が好ましい。共重合成分としては、エチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、フッ化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、アクリル酸とそのアルキルエステル、メタクリル酸とそのアルキルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、シアセトンアクリルアミド、メチロール化シアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ビニルアルキルエーテル、ハロゲン化アルキルビニルエーテル、ビニルアルキルケトン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、グリシジルアクリレート、無水マレイン酸等といったフルオロアルキル基を含まない化合物の一種または二種以上を併用することができる。

【0022】これらのフッ素樹脂の水性エマルジョンタイプの市販品としては、アサヒガード、AG-550（いずれも旭硝子製の商品名）、スミフルオイル、EM-201（いずれも住友化学工業製の商品名）、スコッチバン、FC-808（いずれも3M社製の商品名）、F-60（大日本インキ製の商品名）、ポリフロン、ネオフロン、ダイフリーME413（いずれもダイキン工業製の商品名）等を使用できる。

【0023】また、本発明におけるフッ素樹脂としては、炭素数3～20個のパーフルオロアルキル基を含むリン酸エステル類も好ましく、そのままあるいはアンモニウム塩の形で使用することができる。市販されているリン酸エステル類としては、アサヒガード、AG-530（いずれも旭硝子製の商品名）、スミレーズレジン、FP-110（いずれも住友化学工業製の商品名）、2onyl、RP（いずれもdu Pont社製の商品名）、Scotchban、FC-807（いずれも3M社製の商品名）等を使用できる。

【0024】フッ素樹脂の添加量は特に制限はないが、通常、感熱記録層成分中の0.01～10重量%の範囲で添加され、好ましくは、0.05～5重量%である。フッ素樹脂の添加量が、0.01重量%より小さいと撥水効果が不十分になることがあり、また、それが10重量%よりも大きいと感熱記録層塗布液を支持体に塗布する際のハジキの発生、オフセット印刷時のインキ着肉性の低下、発色感度の低下や画像部の保存性の低下をもた

らすことがある。

【0025】本発明における感熱記録材料の構成に関しては従来のいかなるものでもよい。本発明の電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と電子受容性化合物は、単独あるいは混合で、通常、水溶性バインダー中で微細に粉砕処理を行い水系分散液とした後に、この分散液を用い感熱記録層塗布液が調製される。塗布液には、他に、増感剤、酸化防止剤、スティッキング防止剤等といった複数成分が必要に応じて添加される。

【0026】本発明の感熱記録材料に用いられる染料前駆体としては、一般に感圧記録紙や感熱記録紙に用いられているものであれば特に制限されない。

【0027】具体的な例を挙げれば、次のとおりである。

(1) トリアリールメタン系化合物：3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(クリスタルバイオレットラクトン)、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-フェニルインドール-3-イル)フタリド、3, 3-ビス(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(9-エチルカルバゾール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(2-フェニルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3-p-ジメチルアミノフェニル-3-(1-メチルピロール-2-イル)-6-ジメチルアミノフタリド等、

【0028】(2) ジフェニルメタン系化合物：4, 4'-ビス(ジメチルアミノフェニル)ベンズヒドリルベンジルエーテル、N-クロロフェニルロイコオラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオラミン等、

【0029】(3) キサンテン系化合物：ローダミンBアニリノラクトム、ローダミンB-p-クロロアニリノラクトム、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-フェニルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3, 4-ジクロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジベンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジベンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-

(5)

特開平9-142018

7

8

(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ヒペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-フェネチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(4-ニトロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-プロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソamil)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等、

【0030】(4)チアジン系化合物：ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー等、

【0031】(5)スピロ系化合物：3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3,3'-ジクロロスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-メチルナフト- (3-メトキシベンゾ)スピロピラン、3-プロピルスピロベンゾピラン等、を挙げることができ、これらは単独もしくは2つ以上混合して使うことができる。

【0032】本発明に使用される電子受容性化合物としては、一般に感熱記録材料に使用されているものであれば、特に制限はなく、例えば、4-フェニルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、4-ヒドロキシアセトフェノン、2,2'-ジヒドロキシジフェニル、2,2'-メチレンビス(4-クロロフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-エチレンビス(2-メチルフェノール)、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサゲン、2,2'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4'-シクロヘキシリデンビス(2-イソプロピルフェノール)、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシアニソキシベンジル、4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸エステル類、没食子酸アルキルエステル類、ノボラック型フェノール樹脂等のフェノール性化合物、フタル酸モノアニリドパラエトキシ安息香酸、パラベンジロキシ安息香酸、3-5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、3-5-ジ- $\alpha$ -メチルベンジルサリチル酸、3-メチル-5-tert-ブチルサリチル酸、4-n-オクチルオキシカルボニルアミノサリチル酸、4-n-デシルオキシカルボニルアミノサリチル酸等の芳香族カルボン酸、およびこれらフェノール性化合物と亜鉛、カルシウム、バリウム、ニッケル、マンガン、コバルト、アルミニウム等の多価金属塩等を適宜添加することができる。

【0033】本発明の感熱記録材料を良好な熱応答性が

得られるものとするためには、増感剤が添加される。増感剤としては、例えば、ステアリン酸アミド、N-ヒドロキシメチルステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド、N-ヒドロキシメチルベヘン酸アミド、N-ステアリンステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド類、N-ステアリン尿素等の尿素誘導体、2-ベンジルオキシナフトレン等のナフトール誘導体、m-ターフェニル、4-ベンジルビフェニル、4-アリルオキシビフェニル等のビフェニル誘導体、2,2'-ビス(4-メトキシフェノキシ)ジエチルエーテル、ビス(4-メトキシフェニル)エーテル等のポリエーテル化合物、アジピン酸ジフェニル、蔞酸ジベンジル、蔞酸ジ(4-クロロベンジル)エステル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジベンジル等のカルボン酸エステル類、ベンゼンスルホン酸フェニルエステル等のスルホン酸エステル類、ビス(4-アリルオキシフェニル)スルホン等のジフェニルスルホン類、4-アセチルアセトフェノン等のジケトン類、アセト酢酸アニリド類、脂肪酸アニリド類、1,2-ビス(3,4-ジメチルフェニル)エタン等の熱可塑性物質が本発明の所望の効果を阻害しない範囲で用いることができ、これらの化合物は単独あるいは2種以上併用しても良い。

【0034】その他に、ヘッド摩耗防止、スティッキング防止等の目的で、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩、ステアリン酸アミド、メチロールステアリン酸アミド、オレイン酸アミド等の高級脂肪酸アミド、パラフィン、酸化パラフィン、ポリエチレン、酸化ポリエチレン、カスターワックス等のワックス類といった滑剤が添加できる。また、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収剤、蛍光染料等が必要に応じて添加できる。

【0035】本発明に使用される支持体としては、紙が主として用いられるが、不織布、プラスチックフィルム、合成紙、金属箔等あるいはこれらを組み合わせた複合シートを任意に用いることができる。また、感熱記録層と支持体との間に単層あるいは複数層の顔料あるいは樹脂からなるアンダーコート層を設けることができる。さらに、表面平滑性を改良するためにマシンカレンダー、スーパーカレンダー、グロスカレンダー、ブラッシング等の装置を利用することができる等感熱記録材料製造に於ける種々の公知技術を用いることができる。

【0036】感熱記録層の塗布量は、通常、染料前駆体塗布量で0.1~1.0g/m<sup>2</sup>が適当である。0.1g/m<sup>2</sup>よりも少量である場合には十分な発色特性が得られず、また、1.0g/m<sup>2</sup>よりも量が多くなると発色感度の向上は見られず、経済的に不利である。

【0037】

【作用】本発明は、通常無色ないし淡色の染料前駆体と加熱時反応して該染料前駆体を発色せしめる電子受容性化合物とを含有する感熱記録材料において、感熱記録層

(6)

特開平9-142018

9

10

表面と水との初期接触角が $60^\circ$ 以上で、且つ接触角の変化速度が $3^\circ/\text{秒}$ 以下であることを特徴とするものである。従来の感熱記録材料は、オフセット印刷時のバイリング、即ち感熱記録層がブランケットへ剥離し徐々に堆積することにより、印刷画像部の欠けやかすれ、印刷非画像部の地汚れ等が発生しやすい欠点を有していたが、これを感熱記録層表面と水との初期接触角が $60^\circ$ 以上で、且つ接触角の変化速度が $3^\circ/\text{秒}$ 以下とすることによって解決できた。

【0038】この理由は、初期接触角および接触角の変化速度を上記の特定要件とすることによって、湿し水の過度な感熱記録層表面への濡れや感熱記録層中への浸透を抑制し表面強度が保持され、バイリングのない優れたオフセット印刷適性を得られるようにするものである。

さらに、フッ素樹脂を感熱記録層に含有することによつて

(A) 染料分散液

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	30部
2.5%ポリビニルアルコール水溶液	70部

【0042】

(B) 電子受容性化合物分散液

4-n-オクチルオキシカルボニルアミノサリチル酸亜鉛	40部
2.5%ポリビニルアルコール水溶液	60部
2.5%スチレンマレイン酸モノエステル共重合体のアンモニウム塩水溶液	60部

【0043】

(C) 顔料分散液

吸油量 $80\text{ml}/100\text{g}$ の炭酸カルシウム（白石中央研究所製：カルライトS

A)	50部
2.5%ポリビニルアルコール水溶液	200部

【0044】次に、(A)、(B)、(C)の各分散液 30%調製した。

の他に下記のを混合、攪拌して感熱記録層塗布液を※

(A) 染料分散液	100部
(B) 電子受容性化合物分散液	160部
(C) 顔料分散液	250部
40%ステアリン酸亜鉛水分分散液	25部
40%メチロールステアリン酸アミド水分分散液	25部
10%ポリビニルアルコール水溶液	200部
10%ジメチロールウレア水溶液	10部
水	125部

【0045】<感熱塗工用紙の作製>下記の配合により 40★して $9\text{g}/\text{m}^2$ になるように塗布、乾燥し、感熱塗工用紙なる塗布液を、坪量 $40\text{g}/\text{m}^2$ の原紙に固形分塗布量と★ を作製した。

焼成カオリン	100部
50%スチレンブタジエン系ラテックス水分分散液	24部
水	200部

【0046】<感熱記録材料の作製>調製して得られた感熱記録層塗布液を、感熱塗工用紙面上に、固形分塗布量を $5\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布し、乾燥して感熱記録層を形成した後、感熱記録層表面のベック平滑度が $400\sim 500$ 秒になるようにスーパーカレンダー処理を行い、感熱記録材料を作製した。

※て、初期接触角と接触角の変化速度の2つの特定要件を容易に満たすことを可能とし、より一層の優れたオフセット印刷適性を得られるようにするものである。

【0039】

【実施例】次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお以下に示す部および%はいずれも重量基準である。

【0040】実施例1

<感熱記録層塗布液の作製>下記の(A)と(B)の混合液を、各々ダイノミル(WEB社製サンドミル)で体積平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下となるように粉碎し、各分散液を調製した。また、(C)の混合液をホモミキサーで5分間攪拌し、顔料分散液を得た。

【0041】

【0047】実施例2

実施例1における(C)顔料分散液の炭酸カルシウム50部の代わりに、炭酸カルシウム45部、および吸油量 $135\text{ml}/100\text{g}$ の非晶質ケイ酸カルシウム5部（水沢化学製：P-832）を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。



(7)

特開平9-142018

11

## 【0048】実施例3

実施例1における(B)電子受容性化合物分散液の2.5%スチレンマレイン酸モノエステル共重合体のアンモニウム塩水溶液60部の代わりに、2.5%スチレンマレイン酸モノエステル共重合体のアンモニウム塩水溶液58部、およびアセチレングリコール(日信化学工業製:サーフィノール104E)2部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

## 【0049】実施例4

実施例1における10%ジメチロールウレア水溶液10部の代わりに10%炭酸ジルコルアンモニウム10部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

## 【0050】実施例5

実施例1における感熱記録層塗布液に、20%パラフィンワックス分散液25部を追加した以外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

## 【0051】実施例6

実施例1における感熱記録層塗布液に、18%フッ素樹脂エマルジョン10部(住友化学製:スミフルオイルE M201)を追加した以外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

## 【0052】実施例7

実施例1における感熱記録層塗布液に、18%フッ素樹脂水溶液10部(旭硝子製:アセヒガードAG530)を追加した以外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

## 【0053】比較例1

実施例1における(C)顔料分散液の炭酸カルシウム50部の代わりに、非晶質ケイ酸カルシウム50部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

## 【0054】比較例2

実施例1における(B)電子受容性化合物分散液の2.5%スチレンマレイン酸モノエステル共重合体のアンモニウム塩水溶液60部の代わりに、2.5%ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム水溶液60部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

## 【0055】比較例3

実施例1における(B)電子受容性化合物分散液の2.

12

5%スチレンマレイン酸モノエステル共重合体のアンモニウム塩水溶液60部の代わりに、2.5%スチレンマレイン酸モノエステル共重合体のアンモニウム塩水溶液50部、およびアセチレングリコール10部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

## 【0056】比較例4

実施例1における40%ステアリン酸亜鉛水分散液の部数を25部から5部、および40%メチロールステアリン酸アミド水分散液の部数を25部から5部に変更した以外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

## 【0057】比較例5

実施例1における10%ポリビニルアルコール水溶液200部の代わりに、10%ポリアクリルアミド水溶液200部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

【0058】以上の実施例1~7および比較例1~5で作製した感熱記録材料を、下記の試験に供し、その結果を表1に示す。

【0059】<初期接触角および接触角の変化速度の測定>20℃、65%RH雰囲気下で、協和界面科学製FACE自動接触角計CA-Z型を用いて測定を行った。蒸留水滴を感熱記録層表面に滴下して1秒後および6秒後の接触角を測定し、滴下1秒後の接触角を初期接触角とし、また、滴下1秒後と滴下6秒後との接触角の差を時間(5秒)で割った値を接触角の変化速度(°/秒)とした。

【0060】<オフセット印刷適性>明製作所製R1試験機にてオフセット印刷適性を評価した。インキにトランスG藍ノーマル(大日本インキ化学工業製)を0.4cc用いて、水ロールを通した後に印刷を行い、感熱記録層の剥離状態を目視で評価した。目視による剥離状態の評価は、以下の指標によった。

◎:感熱記録層の剥離は殆どない。

○:感熱記録層の剥離が僅かにあるが、実用上問題ない。

△:感熱記録層の剥離がやや多く、実用上問題がある。

×:感熱記録層の剥離が非常に多く、実用不可である。

## 【0061】

【表1】

(8)

特開平9-142018

13

14

実施例 又は比較例	初期接触角	接触角の 変化速度	オフセット 印刷適性
実施例1	67.2	2.2	○
実施例2	62.2	2.9	○
実施例3	64.7	2.7	○
実施例4	75.3	1.9	◎
実施例5	79.5	1.4	◎
実施例6	102.8	0.8	◎
実施例7	103.4	1.9	◎
比較例1	66.5	6.4	×
比較例2	58.1	2.7	△
比較例3	45.4	4.2	×
比較例4	61.1	3.8	×
比較例5	65.3	3.4	△

【0062】表1で明確なように、実施例1～7の感熱記録材料は、印刷適性に優れていることを示し、一方、比較例1～5の感熱記録材料は、印刷適性の低いことを示している。

【0063】

【発明の効果】実施例から明らかなように、感熱記録層

表面と水との初期接触角が60°以上で、且つ接触角の変化速度を3°/秒以下とすることにより、オフセット印刷適性に優れた感熱記録材料が得られる。さらに、フッ素樹脂を感熱記録層に含有することで、より一層のオフセット印刷適性に優れた感熱記録材料が得られる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**